

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24. 6. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 6 月 2 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 7 9 0 4 7
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 7 9 0 4 7]

REC'D 15 JUL 2004

WIPO PCT

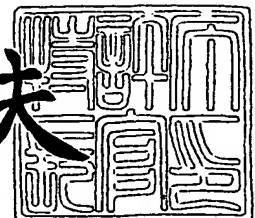
出 願 人 日 本 電 気 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b).

2 0 0 4 年 1 月 2 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 34103786

【提出日】 平成15年 6月24日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 蒔 丈史

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 吉武 務

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 久保 佳実

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 糟屋 大介

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 飯島 澄男

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

 【氏名】 湯田坂 雅子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004237

 【氏名又は名称】 日本電気株式会社

【代理人】

【識別番号】 100110928

【弁理士】

【氏名又は名称】 速水 進治

【電話番号】 03-5784-4637

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 138392

【納付金額】 21,000円

【その他】

国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成15年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「ナノカーボン応用製品創製プロジェクト」に関する委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0110433

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノカーボンの製造装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グラファイトターゲットと、
前記グラファイトターゲットを収容する室と、
前記室の一部に設けられた窓部と、
前記窓部を介して前記グラファイトターゲットの表面に光を照射する光源と、
前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気より発生するナノカーボンを回収する回収部と、
前記窓部と前記グラファイトターゲットとの間に介在する遮蔽部材と、
を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のナノカーボンの製造装置において、
前記窓部と前記遮蔽部材との間に、前記光を前記グラファイトターゲットの表面に導くための光学部材を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のナノカーボンの製造装置において、
前記光学部材が反射部材を含むことを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 4】 グラファイトターゲットと、
前記グラファイトターゲットを収容する室と、
前記室の一部に設けられた窓部と、
前記窓部を介して前記グラファイトターゲットの表面に光を照射する光源と、
前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気より発生するナノカーボンを回収する回収部と、
前記窓を透過した透過光を反射させ、前記グラファイトターゲットの表面に導くための反射部材と、
を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 5】 請求項 4 に記載のナノカーボンの製造装置において、前記反射部材と前記グラファイトターゲットとの間に介在する遮蔽部材をさらに備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 6】 請求項 3 乃至 5 いずれかに記載のナノカーボンの製造装置に

において、前記反射部材が集光作用を有することを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 7】 請求項 3 乃至 6 いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、前記反射部材が放物面鏡であることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 8】 請求項 1 乃至 7 いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、円筒状の前記グラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【請求項 9】 請求項 1 乃至 8 いずれかに記載のナノカーボンの製造装置において、前記ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体であることを特徴とするナノカーボンの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノカーボンの製造装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、ナノカーボンの工学的応用が盛んに検討されている。ナノカーボンとは、カーボンナノチューブやカーボンナノホーン等に代表される、ナノスケールの微細構造を有する炭素物質のことをいう。このうち、カーボンナノホーンは、グラファイトのシートが円筒状に丸まったカーボンナノチューブの一端が円錐形状となった管状体の構造を有している。カーボンナノホーンは、通常、各々の円錐部間に働くファンデルワールス力によって、チューブを中心に円錐部が角（ホーン）のように表面に突き出る形態で集合し、カーボンナノホーン集合体を形成する。カーボンナノホーン集合体は、その特異な性質から、様々な技術分野への応用が期待される。

【0003】

カーボンナノホーン集合体は、不活性ガス雰囲気中で原料の炭素物質（以下「

グラファイトターゲット」とも呼ぶ。) に対してレーザー光を照射するレーザー蒸発法によって製造されることが報告されている(特許文献1)。特許文献1には、レーザー光としてCO₂ガスレーザーが例示されている。

【0004】

ところで、CO₂ガスレーザーの波長は10.6 μ m程度であり、CO₂ガスレーザーを透過する材料としてZnSe等が好適に用いられる(特許文献2)。このため、CO₂ガスレーザーを用いてカーボンナノホーン集合体を製造する際に、ZnSeレンズを用いることにより、レーザー光をグラファイトターゲット表面に集光可能であると考えられる。

【0005】

【特許文献1】

特開2001-64004号公報

【特許文献2】

特開2001-51191号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、ZnSe製の窓(以下「レーザー光窓」とも呼ぶ。)を製造用チャンバーに設けてカーボンナノホーン集合体を製造する方法について本発明が検討した。すると、レーザー光窓の使用時間が長くなるにつれて、回収されるすす状物質中のカーボンナノホーン集合体の重量比(以下「収率」と呼ぶ。)が低下することがわかった。また、レーザー光窓の寿命が比較的短く、場合によっては破損することがあった。その結果、装置の維持に費用がかかったり、装置自体の寿命が短くなったりすることがわかった。また、チャンバ外に設けたZnSeレンズについても寿命が比較的短かった。

【0007】

そこで、カーボンナノホーン集合体の収率低下やレーザー光窓またはレンズの寿命が短い原因について検討を行った。その結果、グラファイトターゲットにレーザー光を照射すると、グラファイトターゲットから発生した炭素蒸気から生じるすす状物質が、レーザー光窓の表面に付着することが要因である可能性がある

ことがわかった。また、レーザー光窓またはレンズの表面にすす状物質が付着すると、付着した部分で光の吸収が生じることにより、レーザー光窓やレンズが加熱されることも明らかになった。

【0008】

このような場合、熱レンズ効果により光路がずれる可能性がある。光路のずれは、CO₂ガスレーザーがグラファイトターゲットの表面に照射される位置がずれたり、表面に照射される光のパワー密度が変化の要因となりうる。このことが、装置の使用時間の増加に伴う収率低下の原因であると推察された。また、レーザー光窓やレンズの加熱は、破損等の要因になると推察された。このため、カーボンナノホーン集合体の収率を低下させずに製造する技術が必要とされていた。また、装置寿命を長期化する技術が必要とされていた。

【0009】

本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、ナノカーボンを高い効率で安定的に得る技術を提供することにある。また、本発明の別の目的は、ナノカーボンの製造装置の寿命を長期化する技術を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、ナノカーボンを高い効率で得るための手法について鋭意検討した。その結果、光源からの出射光を光学部材を用いてグラファイトターゲット表面に照射する際に、光学部材をすす状物質の付着から遮蔽することが重要であることを見出し、本発明に到達した。また、光源からの出射光を直接グラファイトターゲット表面に照射せず、反射させて光路を変更した後グラファイトターゲットに照射することにより、光学部材がすす状物質の付着から保護されることを見出し、本発明に到達した。

【0011】

すなわち、本発明によれば、グラファイトターゲットと、前記グラファイトターゲットを収容する室と、前記室の一部に設けられた窓部と、前記窓部を介して前記グラファイトターゲットの表面に光を照射する光源と、前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気より発生するナノカーボンを

回収する回収部と、前記窓部と前記グラファイトターゲットとの間に介在する遮蔽部材と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

【0012】

本発明においては、窓部とグラファイトターゲットとの間に遮蔽部材が設けられている。前述のように、光源から出射した光が、窓部を透過後、直接グラファイトターゲットの表面に照射される構成とした場合、グラファイトターゲット表面より発生した炭素蒸気から得られるすす状物質が、窓部側に戻る方向にも飛散するため、窓部の表面にすす状物質が付着しやすかった。このため、ZnSe製の光学部材を用いた場合、加熱されやすかった。

【0013】

これに対し、本発明の構成においては、窓部がグラファイトターゲットの表面から遮蔽された構成となっている。このような構成とすれば、グラファイトターゲット表面から発生したすす状物質が窓部側に飛散した場合にも、遮蔽部材によって遮蔽されるため、すす状物質が窓部に向かって移動し、その表面に付着することが抑制される。このため、グラファイトターゲットに照射される光のパワー密度を安定化し、所望の性状のナノカーボンを高い収率で安定的に製造することができる。

【0014】

なお、本発明において、遮蔽部材は、グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気から窓部を覆うように配置されている。遮蔽部材は、光源からの出射光がグラファイトターゲット表面に到達するようにしつつ、グラファイトターゲットの表面より発生した炭素蒸気から得られるすす状物質の付着を妨げるように窓部を覆う構成とすることができる。

【0015】

また、本発明において、室は、グラファイトターゲットを収容する。ただし、グラファイトターゲットの全体を収容しなくてもよい。グラファイトターゲットの一部を収容していてもよい。

【0016】

また、本発明において、窓部は、光源からの出射光を透過させる光学部材であ

り、たとえばレーザー光窓またはレンズ等とすることができる。また、窓部は、その一部を室内に露出して配置されている。窓部は、光源の一部としてその出射端面等に配置されていてもよいし、光源とは独立した部材として生成室の壁面等に配置されていてもよい。

【0017】

また、本明細書において、「パワー密度」とは、グラファイトターゲット表面に実際に照射される光のパワー密度、すなわちグラファイトターゲット表面の光照射部位におけるパワー密度を指すものとする。

【0018】

本発明の製造装置において、前記窓部と前記遮蔽部材との間に、前記光を前記グラファイトターゲットの表面に導くための光学部材を備えてもよい。こうすることにより、光をグラファイトターゲットの表面に確実に照射することができる。よって、ナノカーボンを安定的に製造することができる。また、本発明においては、光学部材とグラファイトターゲットの間に遮蔽部材が設けられているため、すす状物質が、回収部に回収されずに窓部方向に飛散し、光学部材の表面に付着するのを抑制することができる。このため、熱レンズ効果によるグラファイトターゲット表面におけるレーザー照射位置のずれや、表面における光のパワー密度のぶれを抑制することができる。よって、所望の性状のナノカーボンを安定的に製造し続けることができる。従って、ナノカーボンの収率を向上することができる。また、光学部材の加熱が抑制されるため、光学部材の破損を抑制し、光学部材を長寿命化することができる。また、光学部材の交換による装置の維持費の増加を抑制することができる。よって、耐久性および生産性にすぐれた装置構成を容易に実現することができる。

【0019】

本発明によれば、グラファイトターゲットと、前記グラファイトターゲットを収容する室と、前記室の一部に設けられた窓部と、前記窓部を介して前記グラファイトターゲットの表面に光を照射する光源と、前記光の照射により前記グラファイトターゲットから蒸発した炭素蒸気より発生するナノカーボンを回収する回収部と、前記窓を透過した透過光を反射させ、前記グラファイトターゲットの表

面に導くための反射部材と、を備えることを特徴とするナノカーボンの製造装置が提供される。

【0020】

また、本発明のナノカーボンの製造装置において、前記光学部材が反射部材を含んでもよい。

【0021】

こうすることにより、窓部を透過した光の光路を変えた後、グラファイトターゲットの表面に照射することができる。よって、窓部へのすす状物質の付着を確実に抑制することができる。

【0022】

本発明において、反射部材は、たとえばその表面を金属とすることができる。こうすることにより、表面の放熱性が好適に確保される。よって、表面にすす状物質等が付着しても過度の温度上昇を抑制することができる。本発明において、反射部材を冷却するための冷却機構をさらに備えてもよい。こうすれば、より一層確実に反射部材を冷却することができる。このため、反射部材の過加熱を抑制し、その寿命を向上させることができる。また、ナノカーボンを安定的に製造することができる。また、本発明において、反射部材に付着したすす状物質を除去するための掃塵機構をさらに設けてもよい。こうすれば、所定のタイミングですす状物質を除去しながらナノカーボンを製造することができる。このため、ナノカーボンの収率をさらに向上させることができる。

【0023】

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記反射部材と前記グラファイトターゲットとの間に介在する遮蔽部材をさらに備えてもよい。

【0024】

こうすることにより、窓部または光学部材をすす状物質の付着からより一層確実に保護することができる。このため、ナノカーボンの収率の低下を抑制することができる。また、光学部材の寿命を長期化することができる。

【0025】

本発明のナノカーボンの製造装置において、前記反射部材が集光作用を有して

もよい。こうすることにより、グラファイトターゲットの所定の位置に、光を確実に集光することができる。このため、ナノカーบอนを安定的に製造することができる。また、集光するための光学部材を設けることなくグラファイトターゲットの表面に光を集光することができるため、簡易な構成で効率よくナノカーบอนを製造することができる。なお、集光作用を有する反射部材は、単一の部材から構成されていてもよいし、複数の部材の組み合わせにより構成されていてもよい。

【0026】

たとえば、反射部材は凹面鏡とすることができる。また、本発明のナノカーบอนの製造装置において、前記反射部材が放物面鏡であってもよい。こうすれば、凹面鏡に光を反射させた反射光をその焦点に確実に集光することができる。よって、グラファイトターゲットの表面にさらに確実に反射光を集光させることができる。したがって、さらに安定にナノカーบอนを製造することができる。

【0027】

本発明のナノカーบอนの製造装置において、円筒状の前記グラファイトターゲットを保持するとともに該グラファイトターゲットを中心軸周りに回転させるターゲット保持手段を備えることができる。こうすることにより、ナノカーบอนを連続的に製造することができる。よって、ナノカーบอนの収率を向上させることができる。

【0028】

本発明のナノカーบอนの製造装置において、前記ナノカーボンがカーボンナノホーン集合体であってもよい。

【0029】

こうすることにより、カーボンナノホーン集合体を高い収率で安定的に製造することができる。

【0030】

本発明のナノカーบอนの製造装置において、前記光の進行方向に沿った気流を前記光源側から前記グラファイトターゲット側に向かって生じさせる吸気部をさらに有していてもよい。こうすることにより、すす状物質がグラファイトターゲ

ット側から光源側に向かって移動し、窓部または光学部材に付着してしまうのをより一層確実に抑制することができる。このため、装置の寿命をより一層確実に長期化することができる。また、ナノカーボンにより一層安定的に生産することができる。

【0031】

以上、本発明の構成について説明したが、これらの構成を任意に組み合わせたものも本発明の態様として有効である。また、本発明の表現を他のカテゴリーに変換したものもまた本発明の態様として有効である。

【0032】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。

【0033】

（第一の実施形態）

本実施形態は、グラファイトターゲットの表面に照射する光の光路周辺をカバーで覆ったナノカーボン製造装置に関する。図1は、本実施形態に係るナノカーボンの製造装置の構成の一例を示す断面図である。なお、本明細書において、図1および他の製造装置の説明に用いる図は概略図であり、各構成部材の大きさは実際の寸法比に必ずしも対応していない。

【0034】

図1のナノカーボン製造装置125は、製造チャンバー107、ナノカーボン回収チャンバー119、およびこれらを接続する搬送管141を備える。また、図1の製造装置は、レーザー光103を出射するレーザー光源111、ZnSe平凸レンズ131、ZnSeウインドウ133、カバー167、およびグラファイトロッド101を保持し、その中心軸周りに回転させる回転装置（不図示）を備える。さらに、ナノカーボン製造装置125は、不活性ガス供給部127、流量計129、真空ポンプ143、および圧力計145を備える。

【0035】

ナノカーボン製造装置125において、レーザー光源111からの出射光は、ZnSe平凸レンズ131にて集光され、ZnSeウインドウ133を通じて製

造チャンバー 107 内のグラファイトロッド 101 に照射される。このとき、レーザー光 103 は、その光路に沿って設けられたカバー 167 内を通過する。

【0036】

グラファイトロッド 101 は、レーザー光 103 照射のターゲットとなる固体炭素単体物質として用いられる。グラファイトロッド 101 は回転装置（図 1 では不図示）に固定されており、中心軸周りに回転可能である。またグラファイトロッド 101 はたとえば中心軸に沿った方向に位置移動可能な構成とすることができる。グラファイトロッド 101 の側面にレーザー光源 111 からレーザー光 103 が照射され、その際のブルーム 109 の発生方向に搬送管 141 を介してナノカーボン回収チャンバー 119 が設けられており、生成したカーボンナノホーン集合体 117 はナノカーボン回収チャンバー 119 に回収される。

【0037】

ナノカーボン製造装置 125 では、製造チャンバー 107 内に、ZnSe ウィンドウ 133 近傍からグラファイトロッド 101 の表面近傍までのレーザー光 103 の通過経路に沿って、光路を覆う筒状のカバー 167 が設けられている。カバー 167 は、グラファイトロッド 101 の近傍まで設けられており、その端部が開口しており、レーザー光 103 は、このカバー 167 内を通過してグラファイトロッド 101 の表面に照射される。

【0038】

カバー 167 を設けることにより、グラファイトロッド 101 への光の照射経路を確保しつつ、グラファイトロッド 101 の表面にレーザー光 103 が照射されて生じた炭素蒸気から得られるすす状物質が付着しないように、ZnSe ウィンドウ 133 を遮蔽することができる。ZnSe ウィンドウ 133 表面へのすす状物質の付着が抑制されるため、ZnSe ウィンドウ 133 表面におけるレーザー光 103 の吸収が抑制される。よって、グラファイトロッド 101 の表面に照射されるレーザー光 103 のパワー密度のぶれを抑制することができる。また、ZnSe ウィンドウ 133 の過度の温度上昇を抑制することができる。よって、グラファイトロッド 101 表面へのレーザー光 103 の照射位置の熱レンズ効果によるずれを抑制することができる。また、過加熱による ZnSe ウィンドウ 1

33の劣化や、それに伴う破損または燃焼を抑制することができる。

【0039】

したがって、ナノカーボン製造装置125は、カーボンナノホーン集合体117を高い収率で安定的に生産することができる。また、耐久性に優れた装置構成を容易に実現することができる。

【0040】

また、ナノカーボン製造装置125には、プルーム109の発生方向に沿ってプルーム109を覆うように搬送管141が設けられている。搬送管141は、製造チャンバー107の側方に備えられたナノカーボン回収チャンバー119に連通している。グラファイトロッド101の表面にレーザー光103が照射されるとプルーム109が生じ、プルーム109から放出されて炭素蒸気はすす状物質となる。ナノカーボン製造装置125では、プルーム109の発生方向に搬送管141が形成されているため、搬送管141を通して確実にナノカーボン回収チャンバー119へと導かれる。このため、カーボンナノホーン集合体117の回収効率を向上させることができる。なお、プルーム109は、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の照射位置の接線に対して垂直な方向に発生する。

【0041】

次に、図1のナノカーボン製造装置125を用いたカーボンナノホーン集合体117の製造方法について具体的に説明する。

【0042】

ナノカーボン製造装置125において、グラファイトロッド101として、高純度グラファイト、たとえば丸棒状焼結炭素や圧縮成形炭素等を用いることができる。

【0043】

また、レーザー光103として、たとえば、高出力CO₂ガスレーザーを用いることができる。レーザー光103のグラファイトロッド101への照射は、Ar、He等の希ガスをはじめとする反応不活性ガス雰囲気、たとえば10³Pa以上10⁵Pa以下の雰囲気中で行う。また、製造チャンバー107内を予めた

例えば 10^{-2} Pa 以下に減圧排気した後、不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。

【0044】

また、グラファイトロッド 101 の側面におけるレーザー光 103 のパワー密度がほぼ一定、たとえば 5 kW/cm^2 以上 25 kW/cm^2 以下となるようにレーザー光 103 の出力、スポット径、および照射角を調節することが好ましい。

【0045】

レーザー光 103 の出力はたとえば 1 kW 以上 50 kW 以下とする。また、レーザー光 103 のパルス幅はたとえば 0.5 秒以上とし、好ましくは 0.75 秒以上とする。こうすることにより、グラファイトロッド 101 の表面に照射されるレーザー光 103 の累積エネルギーを充分確保することができる。このため、カーボンナノホーン集合体 117 を効率よく製造することができる。また、レーザー光 103 のパルス幅はたとえば 1.5 秒以下とし、好ましくは 1.25 秒以下とする。こうすることにより、グラファイトロッド 101 の表面が過剰に加熱されることにより表面のエネルギー密度が変動し、カーボンナノホーン集合体の収率が低下するのを抑制することができる。レーザー光 103 のパルス幅は、 0.75 秒以上 1 秒以下とすることがさらに好ましい。こうすれば、カーボンナノホーン集合体 117 の生成率および収率をともに向上させることができる。

【0046】

また、レーザー光 103 照射における休止幅は、たとえば 0.1 秒以上とすることができ、 0.25 秒以上とすることが好ましい。こうすることにより、グラファイトロッド 101 表面の過加熱をより一層確実に抑制することができる。

【0047】

レーザー光 103 は、照射角が一定となるように照射される。レーザー光 103 の照射角を一定に保ちながら、グラファイトロッド 101 をその中心軸に対して所定の速度で回転させることにより、グラファイトロッド 101 の側面の円周方向にレーザー光 103 を一定のパワー密度で連続的に照射することができる。また、グラファイトロッド 101 をその長さ方向にスライドさせることにより、グラファイトロッド 101 の長さ方向にレーザー光 103 を一定のパワー密度で

連続的に照射することができる。

【0048】

このときの照射角は 30° 以上 60° 以下とすることが好ましい。照射角とは、グラファイトロッド101の長さ方向に垂直な断面において、照射位置と円の中心とを結ぶ線分と、水平面とのなす角と定義する。この照射角を 30° 以下とすることにより、照射するレーザー光103の反射、すなわち戻り光の発生を防止することができる。また、発生するプルーム109がZnSeウインドウ133を通じてZnSe平凸レンズ131へ直撃することが防止される。このため、ZnSe平凸レンズ131を保護し、またカーボンナノホーン集合体117のZnSeウインドウ133への付着防止に有効である。また、レーザー光103を 60° 以下で照射することにより、アモルファスカーボンの生成を抑制し、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合、すなわちカーボンナノホーン集合体117の収率を向上させることができる。また、照射角は $45^{\circ} \pm 5^{\circ}$ とすることが特に好ましい。約 45° で照射することにより、生成物中のカーボンナノホーン集合体117の割合をより一層向上させることができる。

【0049】

また、照射時のレーザー光103のグラファイトロッド101側面へのスポット径は、たとえば0.5mm以上5mm以下とすることができる。

【0050】

また、レーザー光103のスポットを、たとえば0.01mm/sec以上5mm/sec以下の速度（周速度）で移動させることが好ましい。たとえば、直径100mmのグラファイトターゲットの表面にレーザー光103を照射する場合には、回転装置115によって直径100mmのグラファイトロッド101を円周方向に一定速度で回転させ、回転数をたとえば0.01rpm以上10rpm以下とすると、上述の周速度を実現できる。なお、グラファイトロッド101の回転方向に特に制限はないが、照射位置がレーザー光103から遠ざかる方向、すなわち図1においては図中に矢印で示したようにレーザー光103から搬送管141に向かう方向、に回転させることが好ましい。こうすることにより、カーボンナノホーン集合体117をより一層確実に回収することができる。

【0051】

ナノカーボン回収チャンバー 119 に回収されたすす状物質は、カーボンナノホーン集合体 117 を主として含み、たとえば、カーボンナノホーン集合体 117 が 90 wt % 以上含まれる物質として回収される。

【0052】

ナノカーボン製造装置 125 を用いたナノカーボンの製造において、ZnSe ウィンドウ 133 からグラファイトロッド 101 表面に至るレーザー光 103 の出射方向に沿って、あるいはグラファイトロッド 101 の表面から搬送管 141 を経由してナノカーボン回収チャンバー 119 に至る方向に沿って気流を形成してもよい。このようにすれば、すす状物質がグラファイトロッド 101 の表面から ZnSe ウィンドウ 133 方向に付着することをさらに確実に抑制することができる。また、生成したカーボンナノホーン集合体 117 を搬送管 141 からナノカーボン回収チャンバー 119 へとより一層確実に導くことができるため、カーボンナノホーン集合体 117 の回収率を向上させることができる。

【0053】

また、ナノカーボン製造装置 125 においては、ZnSe 平凸レンズ 131 および ZnSe ウィンドウ 133 を用いたが、ZnSe ウィンドウ 133 として ZnSe 平凸レンズを設けてもよい。すなわち、この場合には製造チャンバー 107 外に ZnSe 平凸レンズ 131 を設けずに、製造チャンバー 107 を封止するウィンドウとしてレンズを用いる構成となる。こうすることにより、簡便で生産効率にすぐれた装置構成が実現される。

【0054】

なお、図 1 の装置および以降の実施形態で説明する装置では、レーザー光源 11 を製造チャンバー 107 の上方に設けている。そして、レーザー光 103 照射により生成したカーボンナノホーン集合体 117 を、搬送管 141 を経由して製造チャンバー 107 の側方に設けられたナノカーボン回収チャンバー 119 において回収する構成としている。本実施形態および以降の実施形態において、レーザー光源 11 の配置は必ずしも製造チャンバー 107 の上方に設ける態様に限定されない。

【0055】

たとえば、図2は、カバー167を有するナノカーボン製造装置の別の構成を示す図である。図2の装置では、レーザー光源111が製造チャンバー107の側方に設けられ、製造チャンバー107の側面からグラファイトロッド101に向かってレーザー光103が照射される。また、このとき、プルーム109はグラファイトロッド101の照射位置の接線に垂直な方向に発生する。図2の位置関係では、プルーム109が製造チャンバー107において鉛直上方に対して45°をなす方向に向かって発生することになる。図2の装置でも、図1の装置と同様に、グラファイトロッド101の表面近傍からプルームの発生方向に平行に搬送管141を設け、プルーム109から生成したすす状物質が製造チャンバー107の上部に設けられたナノカーボン回収チャンバー119に回収されるような構成となっている。

【0056】

なお、図2の装置において、回転装置115は、グラファイトロッド101を保持し、その中心軸に沿って回転させる回転機構を有している。また、図2の装置の場合も、図1の装置と同様、グラファイトロッド101はその中心軸方向に移動することもできるように構成されている。

【0057】

また、図1の装置においては、ZnSeウインドウ133を保護するための遮蔽部材として、レーザー光源111から出射したレーザー光103の光路に沿ってその光路を覆うカバー167を設けたが、遮蔽部材の態様はこれに限定されない。

【0058】

たとえば、図3は、図1のナノカーボン製造装置125のカバー167にかえて隔壁179を設けた構成の装置である。その他の構成は、ナノカーボン製造装置125と同様である。図3の装置では、製造チャンバー107内に隔壁179が設けられている。隔壁179には、レーザー光103を通過させるための孔が設けられているため、グラファイトロッド101へのレーザー光照射が可能である。隔壁179を設けることにより、グラファイトロッド101側から生じたす

す状物質が ZnSe ウィンドウ 133 側に移動するのを遮蔽することができる。
このため、すす状物質が ZnSe ウィンドウ 133 表面に付着するのを抑制することができる。

【0059】

また、図 1～図 3 の装置では、窓として、製造チャンバー 107 の壁面に ZnSe ウィンドウ 133 が設けられていたが、窓は製造チャンバー 107 中に一部を露出させた態様であればこの構成に限定されない。たとえば、出射端面にウィンドウを有するレーザー光源 111 が製造チャンバー 107 中に配置されていてもよい。この場合、レーザー光源 111 とグラファイトロッド 101 との間をカバー 167 または隔壁 179 等の遮蔽部材によって遮蔽することにより、レーザー光源 111 のウィンドウへのすす状物質の付着が抑制される。また、ZnSe 平凸レンズ 131 が製造チャンバー 107 内に設けられていてもよい。この場合、ZnSe 平凸レンズ 131 とグラファイトロッド 101 との間を、たとえばカバー 167 または隔壁 179 によって遮蔽することにより、ZnSe 平凸レンズ 131 の表面へのすす状物質の付着を抑制することができる。

【0060】

(第二の実施形態)

本実施形態は、光源 111 からの出射光をグラファイトロッド 101 の表面に直接照射せずに、反射させて光路を変えた後、グラファイトロッド 101 の表面に照射する構成のナノカーボン製造装置に関する。

【0061】

図 4 は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置 173 を側方から見た様子を示す断面図である。本実施形態において、第一の実施形態に記載のナノカーボン製造装置 125 と同様の構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を省略する。

【0062】

ナノカーボン製造装置 125 (図 1) では、レーザー光源 111 から出射したレーザー光 103 をグラファイトロッド 101 表面におけるスポット径が所定の大きさになるよう ZnSe 平凸レンズ 131 で集光した後、ZnSe ウィンドウ 133 から製造チャンバー 107 内に照射される構成であったのに対し、図 4 の

ナノカーボン製造装置 173 では、レーザー光源 111 から出射したレーザー光 103 は集光されずに ZnSe ウィンドウ 133 から製造チャンバー 107 内に照射される。ナノカーボン製造装置 173 はレーザー光 103 の光路を変えるための平面鏡 169 および放物面鏡 171 を有しているため、レーザー光 103 は製造チャンバー 107 内において、平面鏡 169 で反射され、さらに放物面鏡 171 において反射される。放物面鏡 171 で反射した光は放物面鏡 171 の焦点付近に設置されたグラファイトロッド 101 の表面に集光する。

【0063】

このように、ナノカーボン製造装置 173 においては、ZnSe ウィンドウ 133 を通って製造チャンバー 107 中に入射したレーザー光 103 が、直接グラファイトロッド 101 表面に照射されるのではなく、平面鏡 169 および放物面鏡 171 によって二回反射されて光路を変えた後、グラファイトロッド 101 の表面に照射される。また、平面鏡 169 および放物面鏡 171 を経由するため、ナノカーボン製造装置 173 では、ナノカーボン製造装置 125 に比べ、ZnSe ウィンドウ 133 からグラファイトロッド 101 に至る光路の長さを増加させることができる。

【0064】

このため、グラファイトロッド 101 の表面から発生したプルーム 109 およびプルーム 109 から得られるすす状物質の ZnSe ウィンドウ 133 への付着が抑制される装置構成となっている。このため、ナノカーボン製造装置 173 を長期間使用しても、グラファイトロッド 101 の表面に照射されるレーザー光 103 のパワー密度の変化を抑制することができる。このため、カーボンナノホーン集合体 117 の収率の低下を抑制し、カーボンナノホーン集合体 117 を安定的に連続生産することができる。また、ナノカーボン製造装置 173 の装置寿命を長期化することができる。

【0065】

ナノカーボン製造装置 173 において、平面鏡 169 または放物面鏡 171 の材料として、たとえば Cu を用いることができる。Cu は熱伝導率が高いため、表面にすす状物質が付着しても効率よく放熱される。また、平面鏡 169 および

放物面鏡 171 は、表面に Au あるいは Mo によるコーティングが施されていて
もよい。このような材料を用いることにより、平面鏡 169 または放物面鏡 17
1 の破損を抑制することができる。

【0066】

なお、ナノカーボン製造装置 173 では、レーザー光源 111 からの出射光が
2 回反射された後、グラファイトロッド 101 の表面に照射される構成としたが
、レーザー光源 111 からの出射光が光路を変えた後グラファイトロッド 101
の表面に到達する構成であれば反射の回数に特に制限はなく、1 回反射させる構
成とすることもできるし、または 3 回以上反射させてグラファイトロッド 101
に照射する構成としてもよい。

【0067】

また、ナノカーボン製造装置 173 では、レーザー光 103 を放物面鏡 171
で反射することにより、グラファイトロッド 101 の表面に集光する構成とした
が、グラファイトロッド 101 の表面に集光できる構成であれば、反射鏡の形状
は放物面鏡 171 には限定されず、たとえば他の形状の凹面鏡を用いることも可
能である。また、複数の反射鏡を組み合わせるグラファイトロッド 101 の表面
に集光してもよい。

【0068】

(第三の実施形態)

本実施形態は、ナノカーボン製造装置の別の構成に関する。本実施形態におい
ても、第一または第二の実施形態に記載のナノカーボン製造装置 125 またはナ
ノカーボン製造装置 173 と同様の構成要素には同様の符号を付し、適宜説明を
省略する。

【0069】

図 5 は、本実施形態に係るナノカーボン製造装置 175 を側方から見た様子
を示す断面図である。ナノカーボン製造装置 175 の基本的な装置構成はナノカー
ボン製造装置 173 と同様であるが、ナノカーボン製造装置 175 では、レーザ
ー光 103 の通過経路を保護するためのカバー 167 が設けられている点がナノ
カーボン製造装置 173 と異なる。

【0070】

カバー167を設けることにより、第一の実施形態において説明したように、プルーム109から発生したすす状物質が直接ZnSeウインドウ133に付着するのをさらに確実に抑制することができる。また、平面鏡169または放物面鏡171の表面にすす状物質が付着することもより一層確実に防止することができる。このため、グラファイトロッド101の表面におけるレーザー光103の照射位置またはパワー密度のぶれを抑制し、カーボンナノホーン集合体117の収率の低下が抑制される。また、装置寿命もより一層長期化することができる。

【0071】

なお、図5のナノカーボン製造装置175では、製造チャンバー107の壁面に接してカバー167が設けられているため、製造チャンバー107の内部にZnSeウインドウ133が設けられた構成としたが、不活性ガスを製造チャンバー107内に封止できる構成であればZnSeウインドウ133の位置は製造チャンバー107内部に限定されず、たとえば製造チャンバー107の壁面に設けてもよい。図6は、ZnSeウインドウ133が製造チャンバー107の壁面に設けられているナノカーボン製造装置176を示す図である。

【0072】

(第四の実施形態)

以上の実施形態においては、グラファイトロッドを用いた場合を例に説明をしたが、これらのいずれの実施形態においてもグラファイトターゲットの形状は円筒形には限定されず、たとえばシート状、棒状等としてもよい。

【0073】

たとえば、図7は、第3の実施形態に記載のナノカーボン製造装置175（図5）において、シート状のグラファイトターゲットを用いる場合の装置構成を示す図である。

【0074】

図7のナノカーボン製造装置177において、グラファイトターゲット139は、レーザー光103の照射のターゲットとなる固体炭素単体物質である。グラファイトターゲット139はターゲット供給プレート135上のターゲット保持

部 153 に保持されている。プレート保持部 137 は、ターゲット供給プレート 135 を水平方向に並進移動させる。このため、ターゲット供給プレート 135 が移動すると、その上に設置されたグラファイトターゲット 139 が移動し、レーザー光 103 の照射位置とグラファイトターゲット 139 の表面との相対的な位置が移動する構成となっている。

【0075】

たとえば、ターゲット供給プレート 135 の底面およびプレート保持部 137 の表面にネジ山（不図示）を形成し、ラックピニオン方式でターゲット供給プレート 135 が図 7 の左上から右下に向かって移動できるように構成することができる。また、ターゲット供給プレート 135 の表面に溝部（不図示）等を形成しておき、ターゲット保持部 153 の底部に溝部をスライドできるように凸部（不図示）を形成し、溝部にこの凸部を掛合することにより、ターゲット保持部 153 およびターゲット保持部 153 に保持されたグラファイトターゲット 139 が図 7 の紙面に垂直な方向に移動可能な構成とすることができる。

【0076】

このような構成とすることにより、グラファイトターゲット 139 をレーザー光源 111 から出射するレーザー光 103 の照射位置に供給することができる。

【0077】

さらに、グラファイトターゲットの形状をシート状あるいは棒状とした際に、その厚さを、レーザー光 103 が 1 回乃至数回照射されるとすべて蒸発し、使いきる程度の大きさとする事により、カーボンナノホーン集合体 117 の収率をより一層向上させることができる。これは、レーザー光 103 が一度照射されると、グラファイトロッド 101 の表面が粗面化するため、再度レーザー光 103 が照射された際にパワー密度のぶれが生じるため、グラファイトロッド 101 の表面へのレーザー光 103 の照射回数は少ないほどカーボンナノホーン集合体 117 を安定的に生産することができるためである。

【0078】

以上、本発明を実施形態に基づき説明した。これらの実施形態は例示であり様々な変形例が可能なこと、またそうした変形例も本発明の範囲にあることは当業

者に理解されるところである。

【0079】

また、以上の実施形態に係る装置では、レーザー光103の照射によって得られたすす状物質がナノカーボン回収チャンバー119に回収される構成となっているが、適当な基板上に堆積して回収することや、ダストバッグによる微粒子回収の方法によって回収することもできる。また、不活性ガスを反応容器内で流通させて、不活性ガスの流れによりすす状物質を回収することもできる。

【0080】

以上の実施形態において、カーボンナノホーン集合体117を製造する際の、グラファイトターゲット表面における照射光のパワー密度、パルス幅、休止幅、またはグラファイトターゲットの移動速度等の条件は、グラファイトターゲットの形状や目的とするカーボンナノホーン集合体117の形状に応じて適宜選択することができる。また、カーボンナノホーン集合体117を構成するカーボンナノホーンの形状、径の大きさ、長さ、先端部の形状、炭素分子やカーボンナノホーン間の間隔等は、レーザー光103の照射条件などによって様々に制御することが可能である。

【0081】

また、第二～第四の実施形態に示した装置（図4～図7）では、窓として、製造チャンバー107の壁面にZnSeウインドウ133が設けられていたが、窓は製造チャンバー107中に一部を露出させた態様であればこの構成に限定されない。たとえば、出射端面にウインドウを有するレーザー光源111が製造チャンバー107中に配置されていてもよい。この場合、レーザー光源111からの出射光を、たとえば平面鏡169または放物面鏡171等の反射鏡によって反射させた後、グラファイトロッド101の表面に到達させることにより、レーザー光源111のウインドウへのすす状物質の付着が抑制される。また、ZnSe平凸レンズ131が製造チャンバー107内に設けられていてもよい。この場合、ZnSe平凸レンズ131を透過した光を、たとえば平面鏡169または放物面鏡171等の反射鏡によって反射させた後、グラファイトロッド101の表面に到達させることにより、ZnSe平凸レンズ131の表面へのすす状物質の付着

を抑制することができる。

【0082】

また、第二～第四の実施形態に示した装置（図4～図7）において、放物面鏡171を冷却するための冷却機構をさらに備えていてもよい。放物面鏡171を冷却することにより、放物面鏡171の表面にすす状物質が付着した際にも過度の加熱が抑制されるため、さらに装置の寿命を長期化することができる。また、放物面鏡171の表面に付着したすす状物質を除去するための掃塵機構を備えていてもよい。このような構成とすれば、放物面鏡171の表面にすす状物質が付着した場合にも、適当なタイミングでこれを除去することができるため、グラフアイトロッド101表面に照射される光のパワー密度が一定の値となるようにさらに確実に制御することができる。このため、カーボンナノホーン集合体の収率をより一層向上させることができる。また、装置の寿命をさらに長期化することができる。なお、ここでは放物面鏡171の場合を例に冷却機構および掃塵機構について説明をしたが、必要に応じてこれらの機構を平面鏡169に対しても設けることができる。

【0083】

以下、本発明を実施例によりさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0084】

【実施例】

本実施例では、図2に示したナノカーボン製造装置126および図8、図9、図10に示したナノカーボン製造装置を用いてレーザーアブレーション法によるカーボンナノホーン集合体117の製造を行った。ただし、図8および図9は、それぞれ図4のナノカーボン製造装置173および図5のナノカーボン製造装置175において、ナノカーボン製造装置126と同様にレーザー光103を製造チャンバー107の側面から入射する構成とした装置である。また、図10の装置は、図2のナノカーボン製造装置126と同様の構成であってカバー167を有しない点がナノカーボン製造装置126と異なる構成のナノカーボン製造装置である。

【0085】

固体状炭素物質として直径100mmの焼結丸棒炭素を真空容器内に設置し、容器内を 10^{-2} Paにまで減圧排気した後、Arガスを 1.01325×10^5 Paの雰囲気圧となるように導入した。次いで、高出力のCO₂レーザー光を前記固体状炭素物質に室温にて照射した。レーザーの出力を100Wとし、固体状炭素物質表面におけるパワー密度を 22 kW/cm^2 とした。パルス幅を1sec、休止幅は250msecとし、固体状炭素物質を6rpmで回転させながら、照射角が45°となるようレーザー光を照射した。レーザー光照射はZnSeウインドウが破損するまで行い、各装置においてZnSeウインドウが破損するまでの時間を測定した。

【0086】

さらに、図10の装置および図8のナノカーボン製造装置173を用いた場合については、製造時間とカーボンナノホーン集合体117の収率の関係を調べた。

【0087】

図11は、各装置におけるZnSeウインドウの破損時間を示す図である。図11において、「ZnSe」は、図10の装置についての実験結果である。また、「ZnSe+ナノカーボン付着防止コーン」、「放物面鏡」、および「放物面鏡+ナノカーボン付着防止コーン」は、それぞれ、図2、図8、および図9に示したナノカーボン製造装置についての実験結果である。

【0088】

図11より、ZnSe平凸レンズ131を用いて集光する装置構成において、カバー167を設けることにより、ZnSeウインドウ133の耐久時間が増すことが明らかになった。また、放物面鏡171を用いて集光する構成とすることにより、ZnSeウインドウ133の耐久時間は顕著に増加し、さらにこれにカバー167を設けることにより増加することが明らかになった。

【0089】

この結果より、放物面鏡171を用いてレーザー光103を反射および集光した後グラファイトロッド101の表面に照射する構成とすることにより、装置寿

命を長期化できることが確かめられた。

【0090】

また、図12は、図11における「ZnSe」と「放物面鏡」の装置すなわち図10および図8の装置について、製造時間とカーボンナノホーン集合体117の収率との関係を示す図である。図12より、図10の装置では、製造時間の経過に従ってカーボンナノホーン集合体117の収率が低下している。これに対し、図8のナノカーボン製造装置173を用いた場合、製造時間が長期化しても、カーボンナノホーン集合体117の収率は低下せず、ほぼ一定の収率となることがわかる。このため、平面鏡169および放物面鏡171によってレーザー光103を反射させ、また放物面鏡171によってグラファイトロッド101の表面にレーザー光103を集光することにより、カーボンナノホーン集合体を安定的に高い収率で製造することが可能であることが明らかになった。

【0091】

【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、窓部とグラファイトターゲットとの間に遮蔽部材を設けることにより、ナノカーボンを高収率で製造することができる。また、本発明によれば、ナノカーボンの製造装置の寿命を長期化することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図2】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図3】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図4】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図5】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図 6】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図 7】

実施の形態に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図 8】

実施例に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図 9】

実施例に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図 10】

実施例に係るナノカーボン製造装置の構成を示す図である。

【図 11】

実施例の各装置における ZnSe ウィンドウの破損時間を示す図である。

【図 12】

実施例における製造時間とカーボンナノホーン集合体の収率との関係を示す図である。

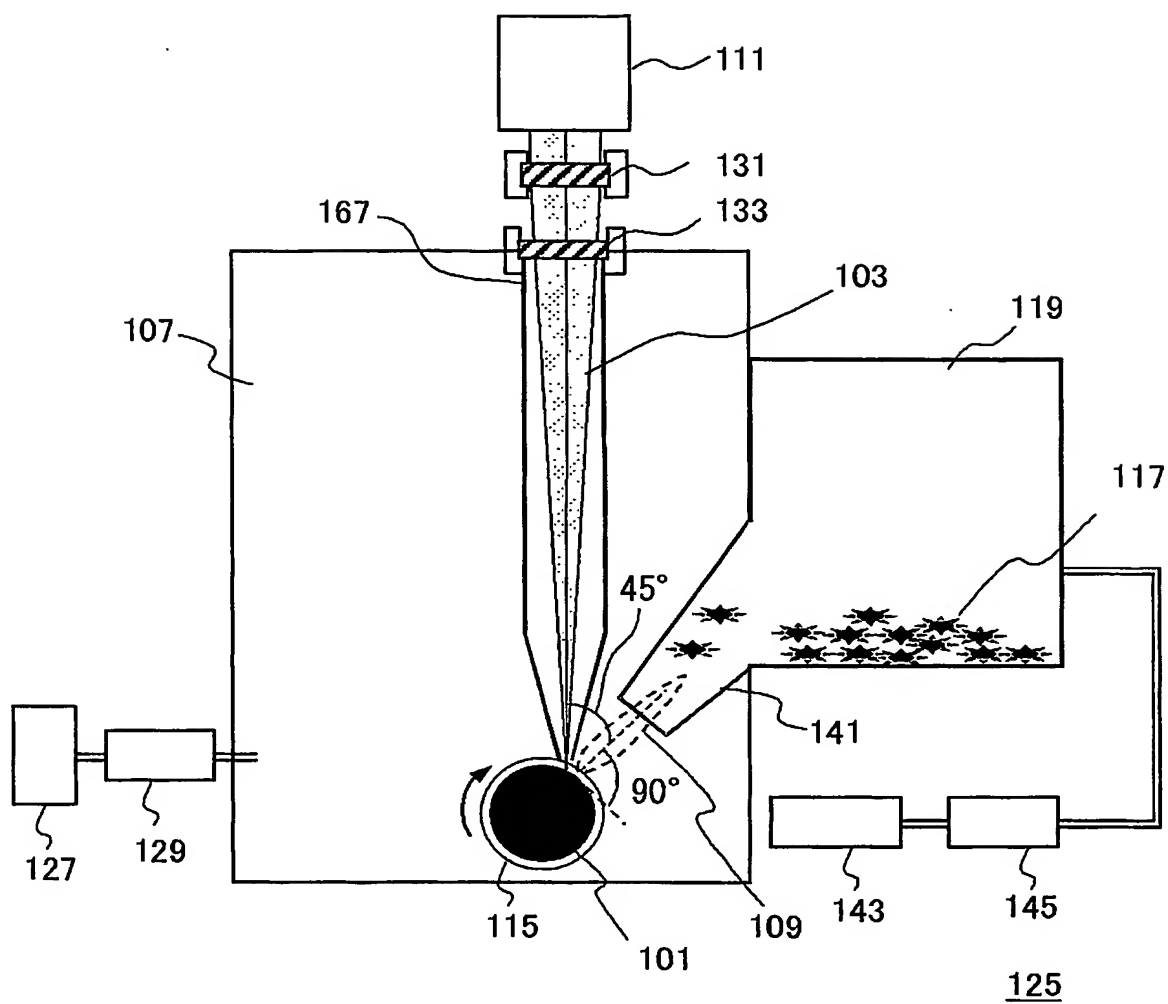
【符号の説明】

- 101 グラファイトロッド
- 103 レーザー光
- 107 製造チャンバー
- 109 プルーム
- 111 レーザー光源
- 115 回転装置
- 117 カーボンナノホーン集合体
- 119 ナノカーボン回収チャンバー
- 125 ナノカーボン製造装置
- 126 ナノカーボン製造装置
- 127 不活性ガス供給部
- 129 流量計
- 131 ZnSe 平凸レンズ

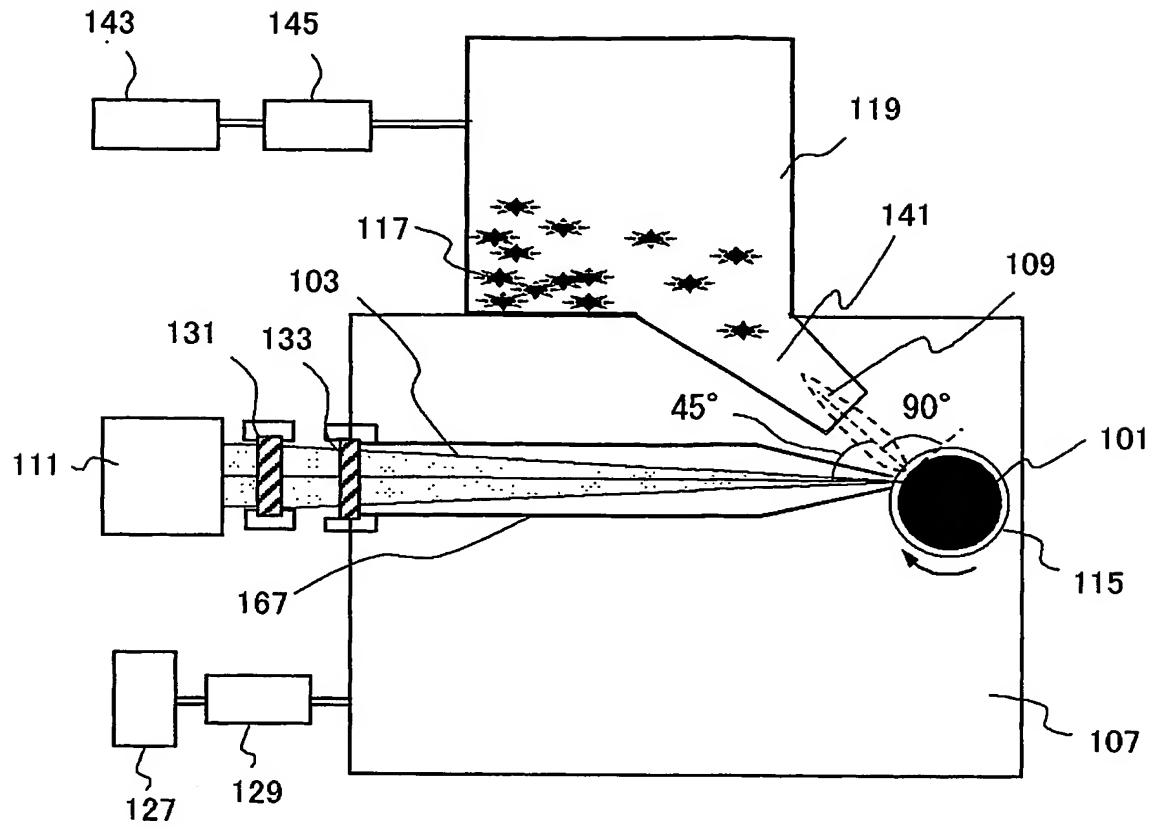
- 133 ZnSe ウインドウ
- 135 ターゲット供給プレート
- 137 プレート保持部
- 139 グラファイトターゲット
- 141 搬送管
- 142 搬送管
- 143 真空ポンプ
- 145 圧力計
- 153 ターゲット保持部
- 167 カバー
- 169 平面鏡
- 171 放物面鏡
- 173 ナノカーボン製造装置
- 175 ナノカーボン製造装置
- 176 ナノカーボン製造装置
- 177 ナノカーボン製造装置
- 179 隔壁

【書類名】 図面

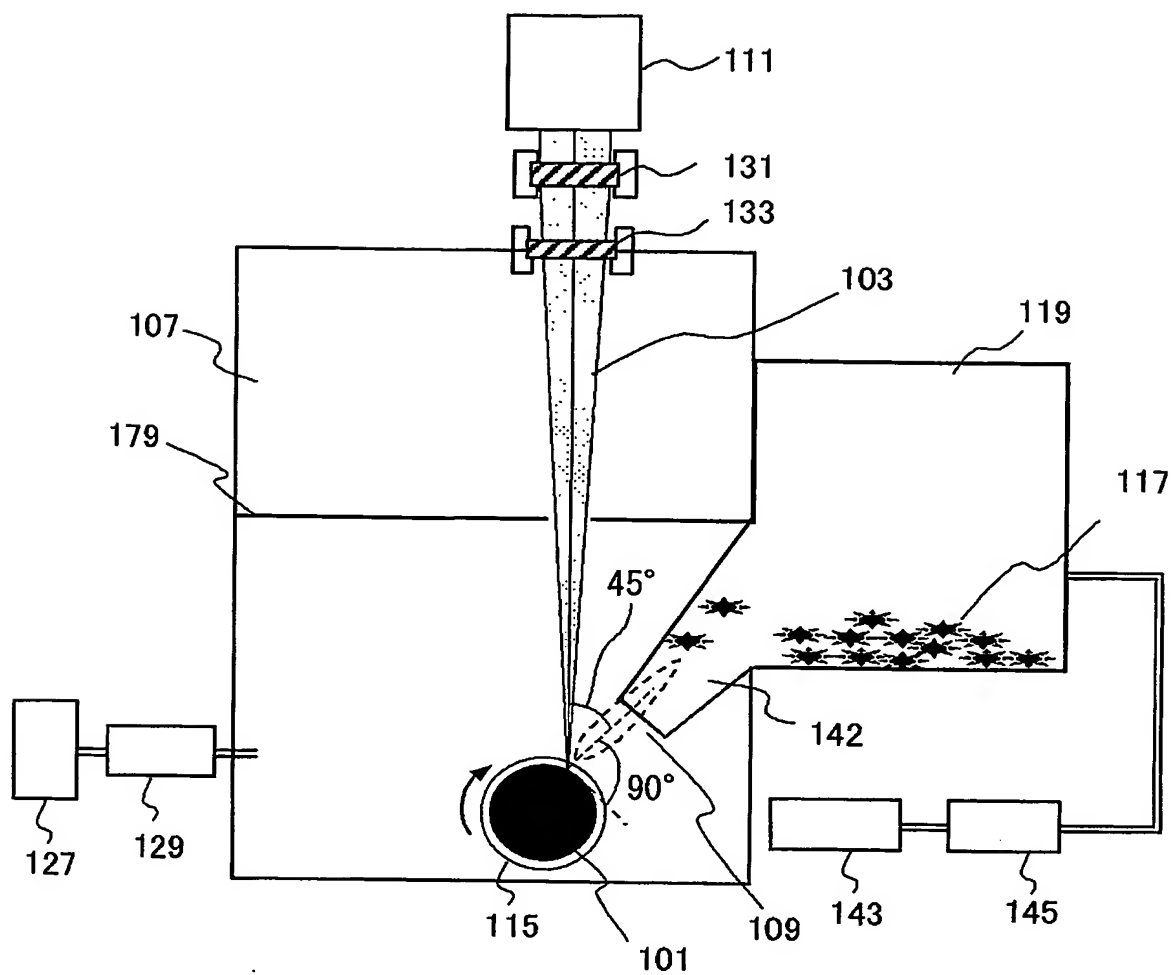
【図 1】



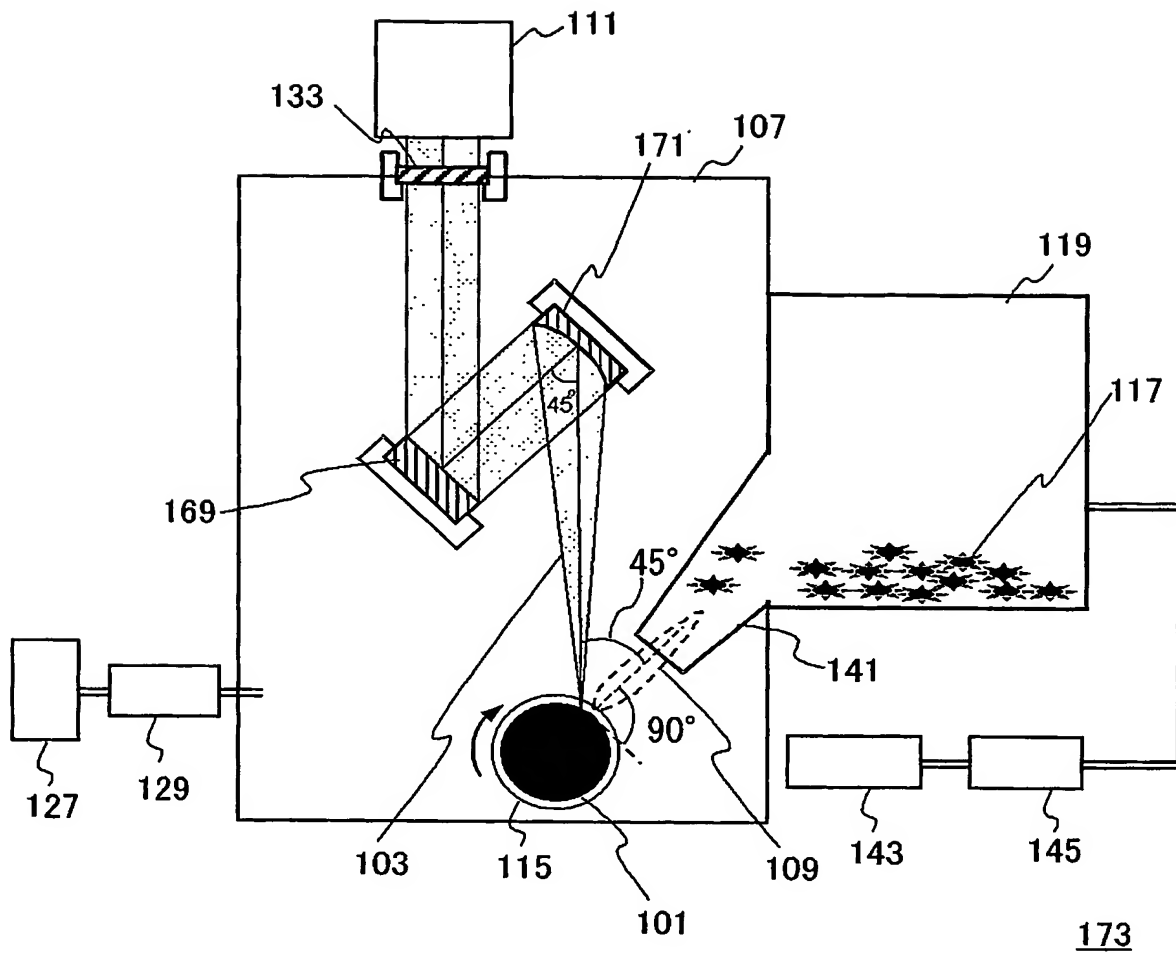
【図 2】



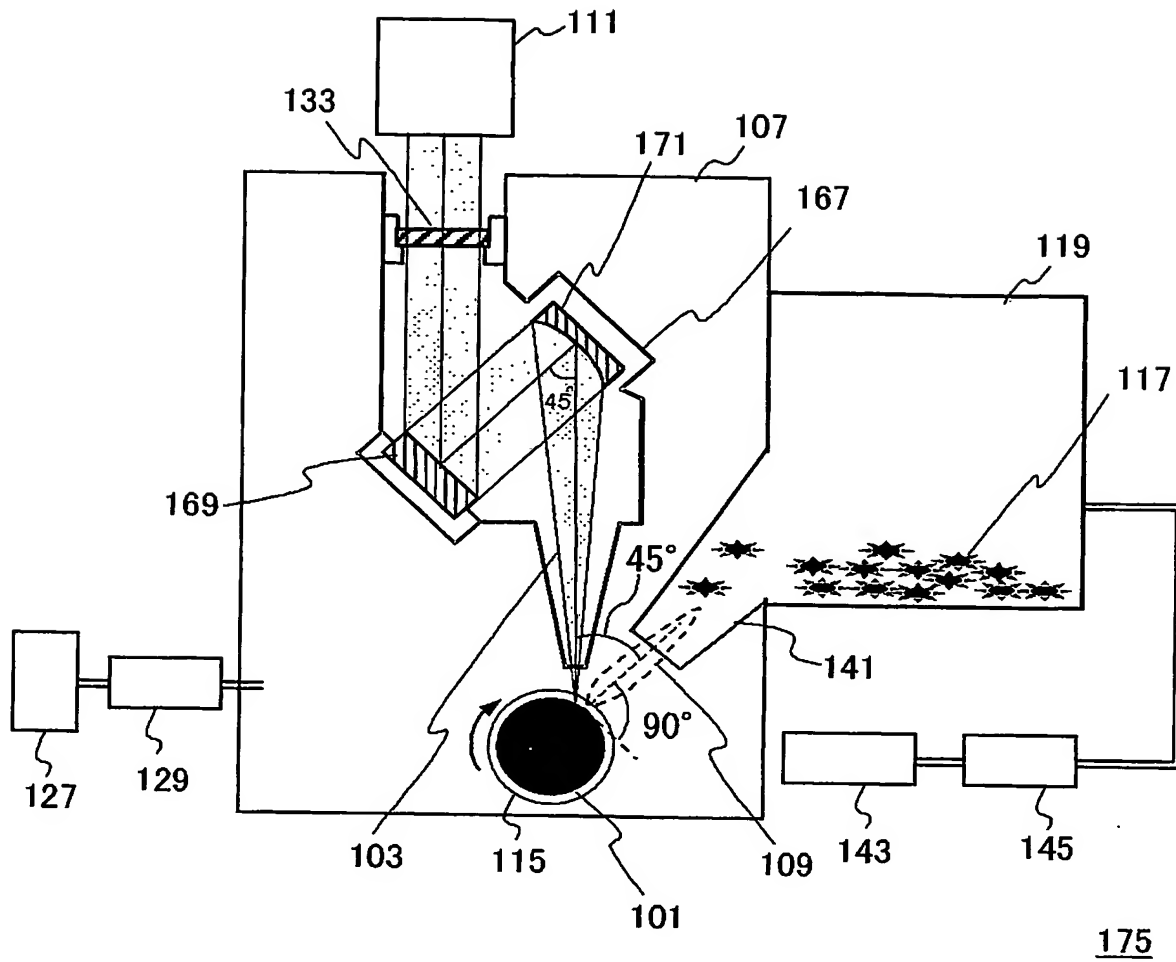
【図 3】



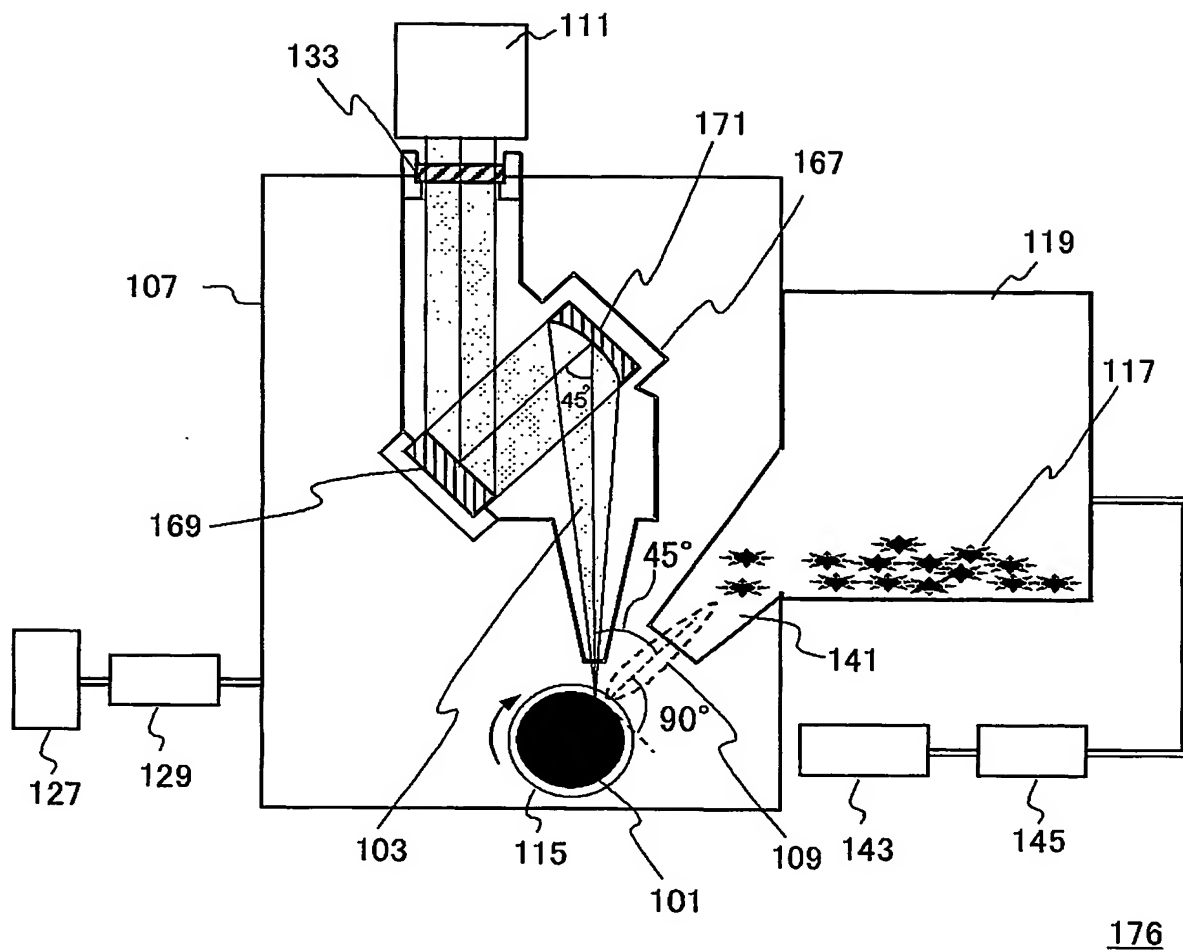
【図 4】



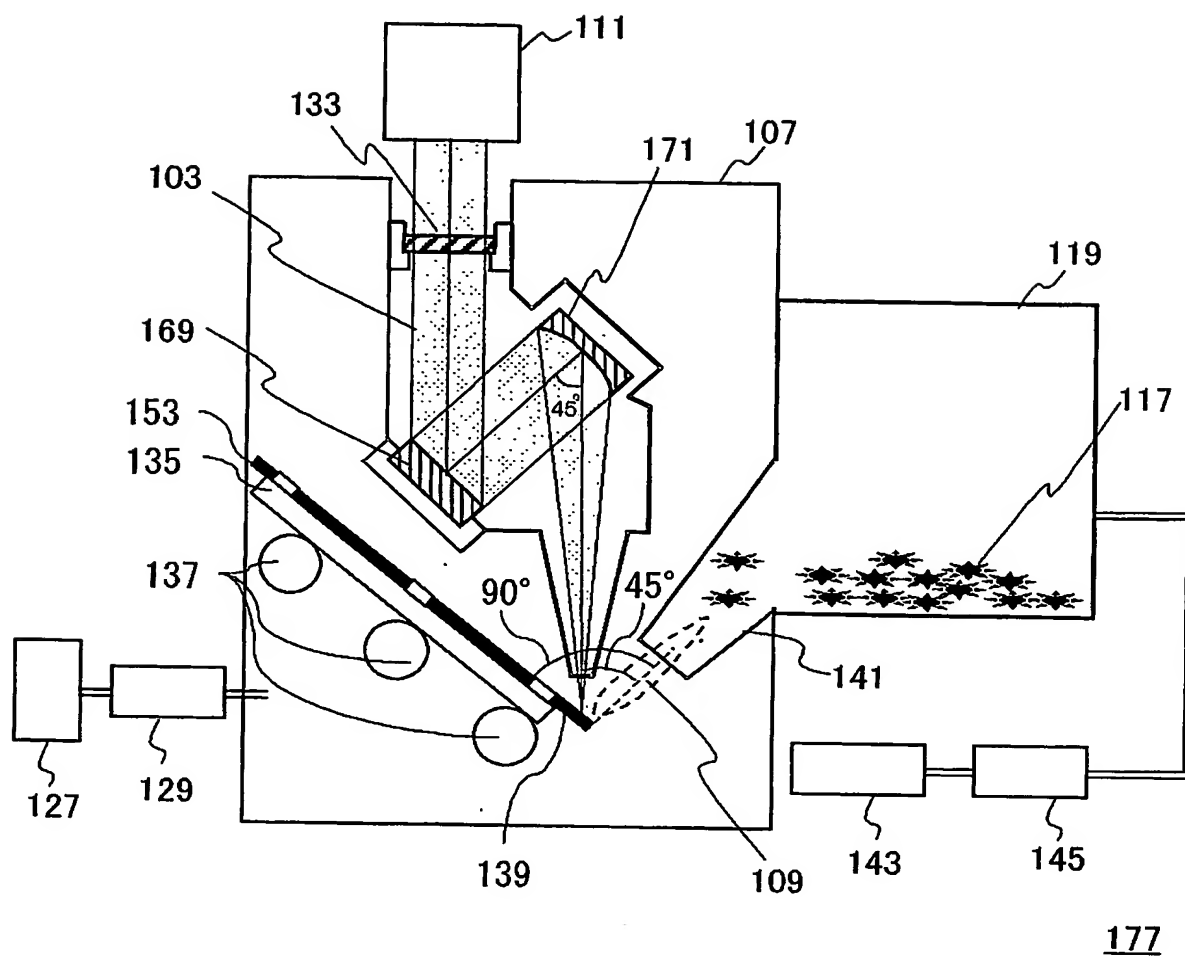
【図 5】



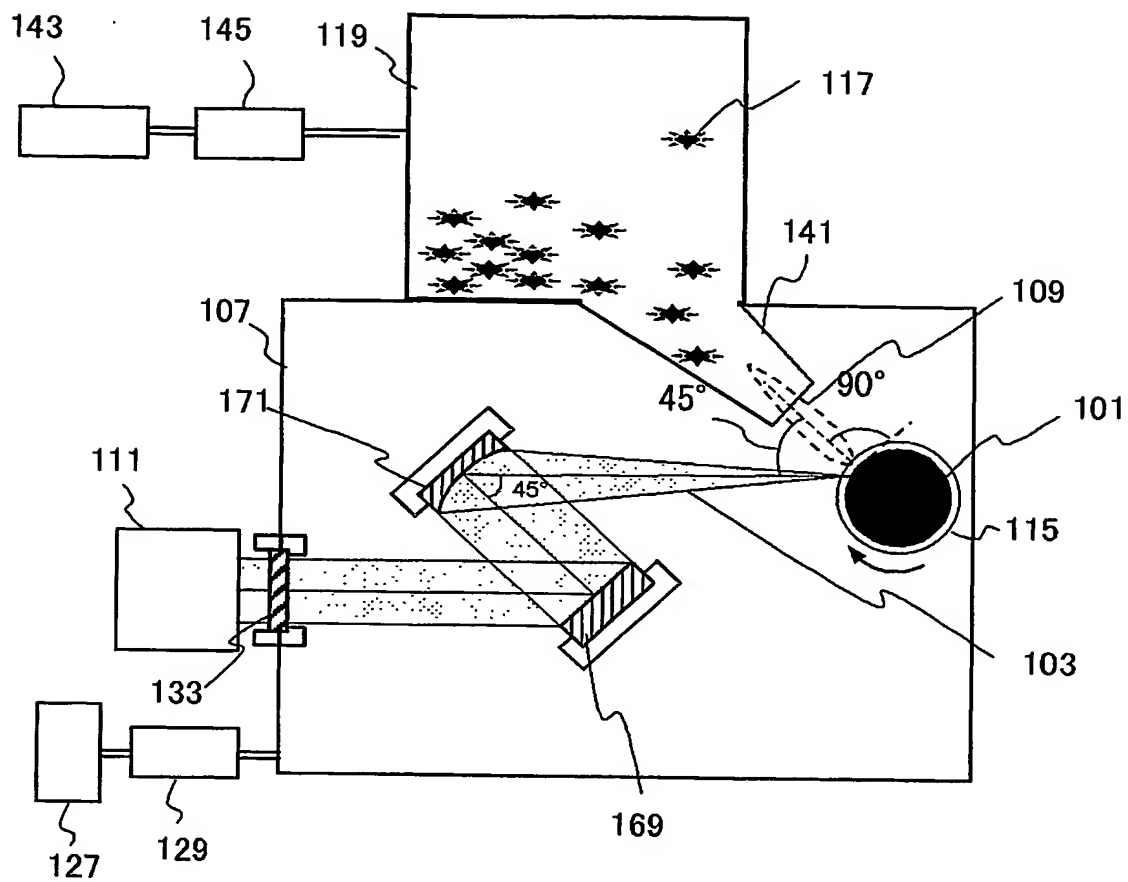
【図 6】



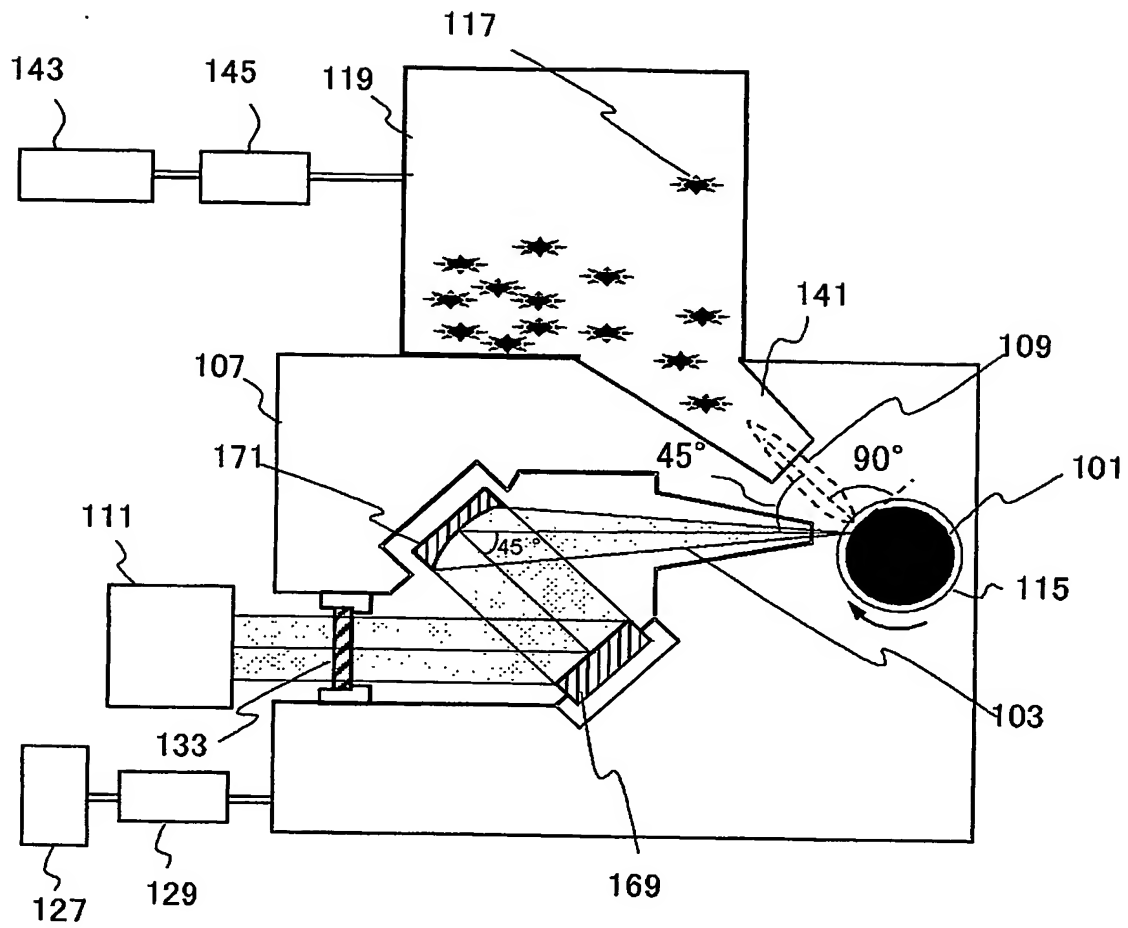
【図 7】



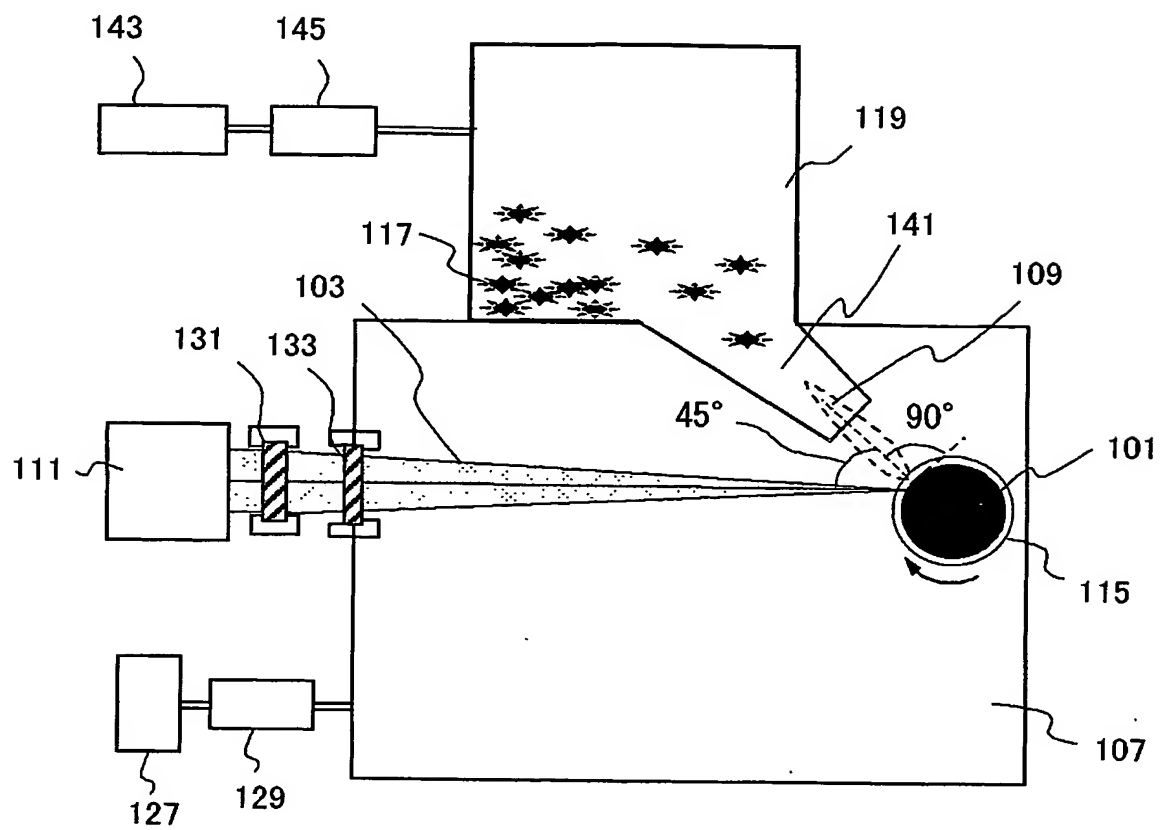
【図 8】



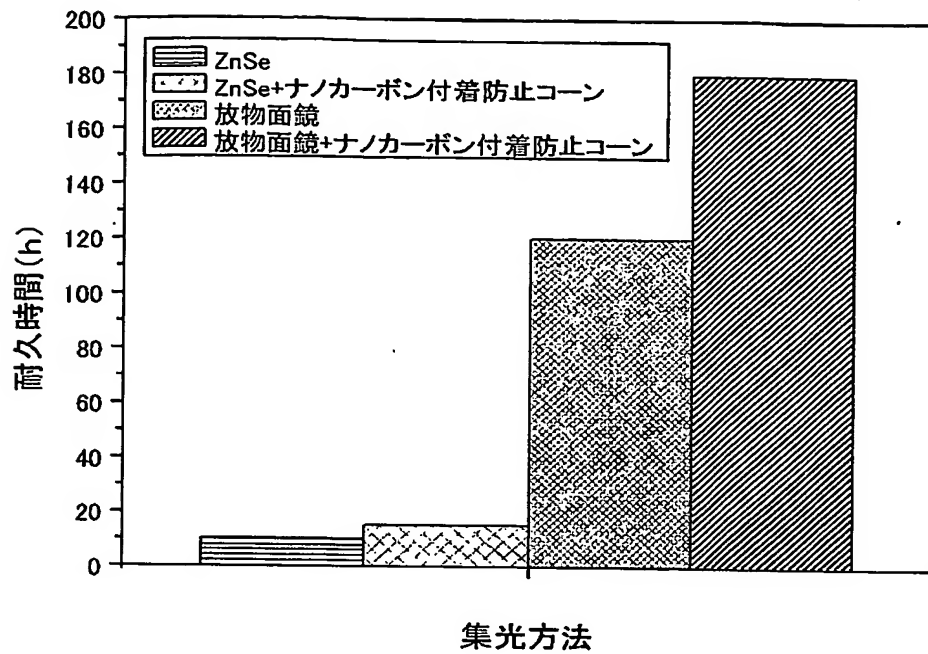
【図 9】



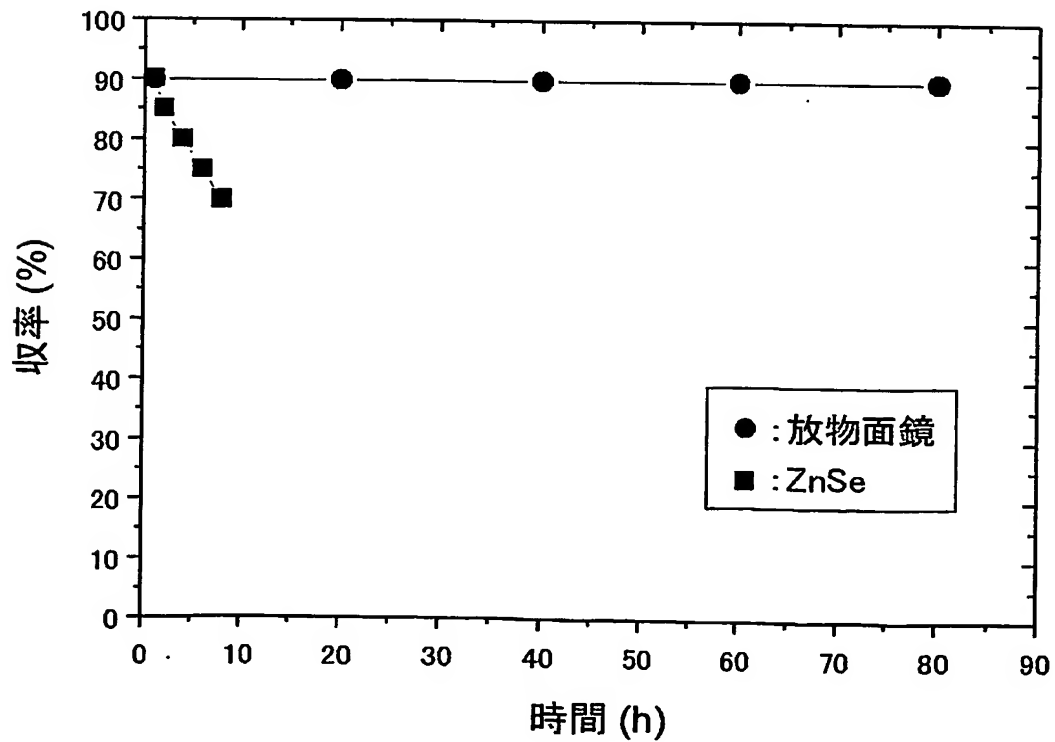
【図 10】



【図 1 1】



【図 1 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ナノカーボンを高収率で製造する。また、ナノカーボンの製造装置の寿命を長期化する。

【解決手段】 ナノカーボン製造装置 173 において、製造チャンバー 107 内に平面鏡 169 および放物面鏡 171 を設ける。ZnSe ウィンドウ 133 を透過したレーザー光源 111 からの出射光を、平面鏡 169 および放物面鏡 171 において反射させ、さらに放物面鏡 171 において集光した後、グラファイトロッド 101 の表面に照射する。

【選択図】 図 4

特願 2 0 0 3 - 1 7 9 0 4 7

ページ : 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 3 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 9 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

氏 名

日本電気株式会社